






POLYOL MIXTURE FOR THE PRODUCTION OF POLYURETHANE GELCOATS






Patent number: WO03078534
Publication date: 2003-09-25
Inventor: JOCHEN WEHNER (DE)
Applicant: MANKIEWICZ GEBR & CO (DE); JOCHEN WEHNER (DE)
Classification:
- **International:** C08G18/66; C08G18/78; C09D175/12; C08K3/34; C08G18/00; C09D175/12; C08K3/00; (IPC1-7): C09D175/00; C08G18/66; C08G18/78
- **European:** C08G18/66M2B2; C08G18/78B4F; C09D175/12
Application number: WO2003EP02554 20030312
Priority number(s): DE20021012391 20020320

Also published as:

 WO03078534 (A1)
 WO03078534 (A1)
 EP1487929 (A1)
 EP1487929 (A1)
 EP1487929 (A1)

more >>

Cited documents:

 DE19729982
 US4695618
 US4570270
 EP0026915
 DE19732313

more >>

Report a data error here**Abstract of WO03078534**

A two-component composition for the production of gelcoats is disclosed, comprising, in addition to a polyisocyanate component, a specially-formulated polyol component. The latter contains one or more low molecular weight polyols, one or more high molecular weight polyols and one or more light-resistant aromatic amines. Gelcoats with very good working properties can be achieved with said two component composition, in particular with long lamination time, very good adhesion to the applied laminate and excellent surface and stability properties which meet the requirements of moulded pieces such as aerofoils. The invention further relates to the use of particular light-resistant aromatic amines in a polyol component to increase the lamination time on application in a polyurethane gelcoat for coating epoxy laminates, a method for production of polyurethane gelcoats and a composite material comprising said gelcoat.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/078534 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/00,
C08G 18/66, 18/78

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02554

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2003 (12.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 12 391.8 20. März 2002 (20.03.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): MANKIEWICZ GEBR. & CO. (GMBH & CO.) [DE/DE]; Georg-Wilhelm-Str. 189, 21107 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): JOCHEN, Wehner [DE/DE]; Bansenstr. 17, 21075 Hamburg (DE).

(74) Anwälte: VON KAMEKE, Allard usw.; Uexküll & Stolberg, Beselerstr. 4, 22607 Hamburg (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYOL MIXTURE FOR THE PRODUCTION OF POLYURETHANE GELCOATS

(54) Bezeichnung: POLYOLMISCHUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-GELCOATS

(57) **Abstract:** A two-component composition for the production of gelcoats is disclosed, comprising, in addition to a polyisocyanate component, a specially-formulated polyol component. The latter contains one or more low molecular weight polyols, one or more high molecular weight polyols and one or more light-resistant aromatic amines. Gelcoats with very good working properties can be achieved with said two component composition, in particular with long lamination time, very good adhesion to the applied laminate and excellent surface and stability properties which meet the requirements of moulded pieces such as aerofoils. The invention further relates to the use of particular light-resistant aromatic amines in a polyol component to increase the lamination time on application in a polyurethane gelcoat for coating epoxy laminates, a method for production of polyurethane gelcoats and a composite material comprising said gelcoat.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird eine Zweikomponenten-Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats, die neben einer Polyisocyanatkomponente eine speziell zusammengesetzte Polyolkomponente umfasst. Letztere enthält ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole, ein oder mehrere höhermolekulare Polyole und ein oder mehrere lichtbeständige aromatische Amine. Mit dieser Zweikomponenten-Zusammensetzung gelingt es Gelcoats mit sehr guten Verarbeitungseigenschaften, insbesondere lange Laminierzeit und sehr gute Haftung zu dem aufgetragenen Laminat, und ausgezeichneten Oberflächen- und Stabilitätseigenschaften herzustellen, die die Anforderungen für Formteile wie Windflügel erfüllen. Gegenstand der Erfindung sind ferner die Verwendung bestimmter lichtbeständiger aromatischer Amine in einer Polyolkomponente zur Erhöhung der Laminierzeit bei der Verwendung in einem Polyurethan-Gelcoat zur Beschichten von Epoxy-Laminaten, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats und ein Verbundwerkstoff, der ein erfindungsgemäßes Gelcoat umfasst.

WO 03/078534 A1

Polyolmischung zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats

Die Erfindung betrifft eine Zweikomponenten-Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats, welche aus einer Polyolkomponente und einer Polyisocyanatkomponente besteht. Außerdem betrifft die Erfindung ein Gelcoat sowie einen Verbundwerkstoff, der ein solches Gelcoat aufweist.

Die Oberflächen von Verbundwerkstoffen (beispielsweise Verbundwerkstoffen aus Glasfasergewebe bzw. -vlies und Epoxidharz) sind oft wenig ansehnlich und außerdem nicht licht- und witterungsbeständig. Sie müssen deshalb mit einer Oberflächenbeschichtung versehen werden. Vor der Oberflächenbeschichtung von Epoxidharzverbundwerkstoffen muss geschliffen und gespachtelt werden, da es bei der direkten Oberflächenbeschichtung des Verbundwerkstoffs zur Aufrichtung von Fasern kommt. Eine Alternative dazu ist der Einsatz eines Gelcoats.

- 2 -

Ein Gelcoat ist ein Harzsystem, das auf Formteile in Verbundbauweise zur Herstellung glatter Bauteiloberflächen aufgebracht wird und gleichzeitig auch eine ansehnliche und gegebenenfalls licht- und witterungsbeständige Oberfläche ergibt. Dazu wird das Gelcoat-Harzsystem nach dem Vermischen seiner Reaktionskomponenten innerhalb der Verarbeitungszeit (Topfzeit) als erste Schicht in eine Form eingetragen. Die nach dem Gelieren erhaltene Schicht ist ausreichend mechanisch stabil, um bei Auftragen des Kunstharzes (beispielsweise eines Epoxidharzes) und gegebenenfalls eines anorganischen oder organischen Vlieses oder Gewebes (beispielsweise eines Glasfasergewebes oder Glasfaservlieses) nicht beschädigt zu werden (In-Mold-Verfahren). Entsprechendes gilt bei Injektionsverfahren und beim Aufbringen von Nasslaminaten sowie beim Aufbringen von Prepregs.

Um eine ausreichende Haftung zwischen Kunstharz und Gelcoat zu gewährleisten, muss die Beschichtung mit Kunstharz innerhalb der Laminierzeit des Gelcoats erfolgen. Anschließend werden Kunstharz und Gelcoat vollständig ausgehärtet.

Bei der Beschreibung der Erfindung gelten die folgenden Begriffsbestimmungen:

- Die Laminierzeit ist der Zeitraum beginnend mit dem Zeitpunkt der Klebfreiheit des in die Form applizierten Gelcoat-Films, in dem der Gelcoat-Film überlaminieren werden muss, um noch eine Haftung zwischen Gelcoat und Laminat sicherzustellen.
- Die Topfzeit ist der Zeitraum beginnend mit der Vermischung der beiden Reaktionskomponenten bis zum Gelieren der Reaktionsmischung. Nach Beendigung der Topfzeit ist die Reaktionsmischung nicht mehr verarbeitbar.
- Die Klebfreizeit ist der Zeitraum beginnend mit dem Auftragen der homogenen, angemischten Reaktionsmischung auf die

- 3 -

Formoberfläche bis zum Erreichen der Klebfreiheit des applizierten Films.

- Unter Gelzeit wird die in E-DIN VDE 0291-2 (VDE 0291-Teil 2): 1997-06 unter Punkt 9.2.1 beschriebene, bis zum Gelieren der Reaktionsmischung gemessene Zeit verstanden.

Als Gelcoatharzsysteme werden beispielsweise Formulierungen auf Basis radikalisch härtender Harze wie z.B. ungesättigte Polyester (UP), Vinylester oder Acrylat-terminierte Oligomere eingesetzt. Diese Harzsysteme sind bei der Anwendung in Verbindung mit UP-Kunstharzen (UP-Verbundwerkstoffen) verarbeitungssicher und zeigen gute Haftung zu einer Vielzahl von Kunstharzen (Verbundwerkstoffhaftung), da aufgrund der durch Luftsauerstoff inhibierten Härtungsreaktionen an der innen liegenden Gelcoat-Oberfläche ein Aushärten der Grenzfläche erst nach dem Auftragen des Kunstharzes erfolgt. Viele kommerzielle Gelcoats auf UP-Basis zeigen aber keine ausreichende Glanzbeständigkeit und neigen zu Abkreiden und Haarrissbildung. Weitere Nachteile von Gelcoats auf Basis von UP sind die unvermeidbaren Monomeremissionen, ein häufig sehr starker Schrumpf während des Aushärtens, der zu Spannungen in der Grenzfläche Verbundwerkstoff/Gelcoat - und damit zu schlechter Stabilität der Grenzfläche - führt, sowie die üblicherweise schlechte Haftung gegenüber Verbundwerkstoffen auf Basis von Epoxidharz (EP).

Zur Anwendung in Verbindung mit EP-Verbundwerkstoffen können beispielsweise EP-Gelcoats (z.B. von der Fa. SP-Systems) eingesetzt werden. EP-Gelcoats zeigen im Vergleich mit UP-Gelcoats eine sehr viel bessere Haftung zu EP-Verbundwerkstoffen. EP-Gelcoats enthalten auch keine flüchtigen Monomeren und sind deshalb arbeitshygienisch weniger bedenklich als die meist styrolhaltigen UP-Gelcoats. Die Nachteile von EP-Gelcoats sind aber

- die geringer Toleranz gegenüber Ungenauigkeiten im Mischungsverhältnis, dies kann u.U. im gehärteten Gelcoat zu

- 4 -

Verfärbungen und stark verminderter mechanischer Beständigkeit führen,

- ▶ die stark exotherme Härtingsreaktion, die nur kleine Ansatzgrößen erlaubt,
- ▶ die sehr plötzlich verlaufende Härtingsreaktion,
- ▶ die unzureichende Witterungsstabilität,
- ▶ die sehr schlechte Thermovergilbungsstabilität sowie
- ▶ der hohe Preis von einigermaßen vergilbungsstabilen EP-Harzen.

Grundsätzlich ist deshalb für Anwendungen, bei denen eine hohe Licht- und Verwitterungsstabilität gefordert ist, Oberflächenbeschichtungen auf Basis von aliphatischen Polyurethanen der Vorzug zu geben. Bei der Formulierung von PU-Gelcoats ist jedoch zu berücksichtigen, dass herkömmliche Mischungen aus Polyol und Polyisocyanat erst bei sehr weit fortgeschrittener Reaktion gelieren. Dann ist aber bereits das Reaktions- und damit das Haftvermögen des PU-Gelcoats gegenüber dem für den Verbundwerkstoff verwendeten Kunstharz stark eingeschränkt (d.h. die Klebfreizeit ist vergleichsweise lang, die Laminierzeit dagegen vergleichsweise kurz). Der Einsatz eines solchen herkömmlichen Produkts wäre prozesstechnisch schwierig zu realisieren und darüber hinaus bezüglich der Haftung Gelcoat/Kunstharz unzuverlässig.

Darüber hinaus weisen handelsübliche PUR-Gelcoats (von Relius Coatings) in der Regel vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperaturen (< 40 °C) auf. Dies schränkt den Temperaturbereich stark ein, in dem ein solches Produkt eingesetzt werden kann.

Zur Abkürzung der Prozeßzykluszeiten bei der Fertigung von Epoxy-Laminaten, insbesondere wenn ein Epoxy-Prepreg zum Laminataufbau

- 5 -

eingesetzt wird, werden häufig Härtungstemperaturen über 80 °C angewendet. Dies ist auch dann notwendig, wenn an das Laminat hohe Anforderungen bezüglich der Warmformbeständigkeit gestellt werden. Übliche PUR-Gelcoats zeigen bei Einsatz in Prozessen mit Härtungstemperaturen > 80 °C nach der Entformung des Bauteils häufig Oberflächendefekte in Form von Einfallstellen. Aus diesem Grund ist der Einsatz von PUR-Gelcoats bei Härtungstemperaturen von > 80 °C nur bedingt möglich und erfordert häufig ein aufwendiges Nacharbeiten zum Glätten der Bauteiloberfläche.

Die DE-T-690 11 540 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanfilms, bei dem ein Polyurethan-Reaktionsgemisch hergestellt wird und dieses Reaktionsgemisch mittels einer Sprühpistole auf eine Oberfläche aufgesprüht wird. Dieses Verfahren ist geräteaufwendig. Das Polyurethan-Reaktionsgemisch kann aminhaltige Initiatoren umfassen, wobei aliphatische oder alicyclische Alkanolamine oder Polyamine mit einer nicht direkt an einen aromatischen Ring gebundenen Aminogruppe in Betracht gezogen werden.

Die US-A-4 950 792 und die verwandte EP-A-0 220 641 offenbaren verschiedene 4,4'-Methylenbisaniline sowie deren Verwendung als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel für Polyurethane, als Härter für Epoxidharze und als Zwischenprodukt. Bei einem vorgeschlagenen Verfahren werden zunächst Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Polyester mit endständigen OH-Gruppen, mit Diisocyanaten zu einem Prepolymer umgesetzt, welches dann in einem zweiten Schritt mit einem aromatischen Diamin als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel zur Reaktion gebracht wird (Prepolymer-Verfahren). Eine stufenweise Aushärtung mit vergleichsweise kurzen Gel- und Klebfreizeiten und gleichzeitig vergleichsweise langen Laminierzeiten, wie sie bei der Herstellung eines Gelcoats unverzichtbar sind, ist bei diesem Verfahren nicht möglich.

Gegebenenfalls kann auch so vorgegangen werden, dass in einem ersten Schritt Vernetzungsmittel/Kettenverlängerungsmittel im

- 6 -

Polyol gelöst wird und erst in einem zweiten Schritt mit dem Isocyanat verarbeitet wird. In einer weiteren vorgeschlagenen Vorgehensweise wird nach dem one-shot-Verfahren gearbeitet (EP-A-0 220 641, S. 12, zweiter und dritter Absatz). Dazu werden hochmolekulare Polyhydroxyverbindungen im Gemisch mit Vernetzungsmittel/Kettenverlängerungsmittel mit Diisocyanat umgesetzt. Die Beispiele der US-A-4 950 792 und der EP-A-0 220 641 beschäftigen sich allerdings ausschließlich mit nach dem Prepolymer-Verfahren hergestellten Polyurethanen.

Darauf aufbauend offenbart die US-A-6 013 692 die Herstellung von geschäumten Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von Isocyanatkomponenten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen und 4,4'-Methylenbisanilinen sowie einem Schäumungsmittel.

Die US-A-5 026 815 offenbart, dass Gemische ausgewählter 4,4'-Methylenbisaniline als Kettenverlängerungsmittel für Gießharz-polyurethanelastomere auf der Basis von p-Phenylmethylen-diisocyanat-Prepolymeren verwendet werden können.

Die US-A-6 046 297 offenbart in Formen gießbare Polyurethan-elastomerzusammensetzungen, die durch Mischen von Toluoldiisocyanat mit aliphatischem Diisocyanat und Polyol zu einem Prepolymer und Härten des Prepolymers mit aromatischem Diaminhärter hergestellt werden. Das Polyol kann eine Mischung von hochmolekularem Polyol mit niedrigmolekularem Polyol sein. Durch einen niedrigen Gehalt des Prepolymers an Toluoldiisocyanat wird die Neigung des Prepolymers vermindert, beim Härten zu reißen.

Die US-A-5 962 617 betrifft die Umsetzung von Prepolymer, hergestellt aus Polyetherglykol oder Polyesterglykol und Diisocyanat, mit aromatischem Amin. Dem Prepolymer, bei dem es sich formell um aus Polyetherglykol oder Polyesterglykol und Diisocyanat hergestelltes, kettenverlängertes Diisocyanat handelt, kann Triol zugegeben werden, um höchstens 1% Vernetzung herbeizuführen (Spalte 4, Zeilen 29 ff.). Die letztgenannten

- 7 -

Dokumente des Standes der Technik geben jedoch keine Hinweise auf ein modernes Gelcoat.

Demzufolge liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Komponenten für ein Gelcoat-Harzsystem auf Polyurethan-Basis zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen. Die Komponenten für das Gelcoat-Harzsystem sollen,

- eine vergleichsweise lange Laminierzeit bei für das Mischen und das Einbringen in die Form ausreichender Topfzeit und für die Filmbildung hinreichenden, aber vergleichsweise kurzen Gel- und Klebfreizeiten ergeben,
- einfach verarbeitbar sein (d.h. keine zusätzliche Geräte für eine Heissapplikation und/oder Sprühapplikation erfordern),
- eine gute Haftung zwischen Gelcoat und Kunstharz ergeben (insbesondere zu Epoxidharzen, bei langen Laminierzeiten),
- ein Gelcoat ergeben, das licht- und witterungsbeständig ist und nicht zur Bildung von Haarrissen neigt,
- eine glatte Bauteiloberfläche, frei von Einfallstellen auch bei Härtungstemperaturen zwischen 80 °C und 130 °C, erzeugen und
- preiswert sein.

Dazu wären zwar Polyurethan-Gelcoats mit einer hohen Glasübergangstemperatur T_g grundsätzlich besonders gut geeignet. Eine hohe Glasübergangstemperatur setzt eine hohe Vernetzung des Polyurethans voraus, d.h. den Einsatz eines hochfunktionellen Polyols. Mit der Verwendung eines hochfunktionellen Polyols geht aber eine sehr kurze Laminierzeit einher. Deshalb war es auch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Komponenten für ein Polyurethan-Gelcoat zur Verfügung zu stellen, die einerseits ein

- 8 -

Gelcoat mit hoher T_g ergeben, andererseits aber eine Verlängerung der Laminierzeit ermöglichen.

Diese Aufgabe wird durch eine Zweikomponenten-Zusammensetzung gelöst, welche

A) eine Polyolkomponente, die

A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 60 bis 160 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 20 bis 35 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol,

A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole und

A3) ein oder mehrere lichtbeständige aromatische Amine enthält, und

B) eine Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere Polyisocyanate enthält.

Die Erfindung beruht u.a. darauf, dass gefunden wurde, dass lichtbeständige aromatische Amine einer Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats zugesetzt werden können und die aus der erfindungsgemäßen Polyolkomponente und einer Polyisocyanatkomponente hergestellte Mischung besonders gute Verarbeitungseigenschaften bei der Herstellung von Polyurethan-Gelcoats aufweist und darüber hinaus ein besonders lichtbeständiges Gelcoat ergibt. Erfindungsgemäße ausgehärtete Gelcoats weisen vorzugsweise eine Shore D Härte von mehr als 65 auf (bestimmt nach DIN EN ISO 868) und die Reissdehnung bei 23°C ist vorzugsweise größer als 10% (bestimmt nach ASTM-D-522).

1. Polyolkomponente

Die erfindungsgemäß eingesetzte Polyolkomponente zeichnet sich dadurch aus, dass sie mindestens ein Polyol mit vergleichsweise geringem Molekulargewicht und vergleichsweise hoher Hydroxylgruppenkonzentration c_{OH} enthält. Das niedrigmolekulare Polyol (bzw. die gegebenenfalls zwei, drei, vier etc. niedrigmolekularen Polyole) führt (führen) dazu, dass bereits zu Beginn der Reaktion der Polyolkomponente mit einer Polyisocyanatkomponente (nach ausreichender Topfzeit und vertretbarer Gelzeit) ein sehr engmaschiges Netzwerk gebildet wird, welches die gewünschte mechanische Stabilität der gelierten Gelcoatschicht sicherstellt.

Niedrigmolekulares Polyol

Erfindungsgemäß ist ein "niedrigmolekulares Polyol" definiert als ein Polyol mit einem Molekulargewicht von 60 bis 160 g/mol (bevorzugt 60 bis 150 g/mol, bevorzugter 60 bis 140 g/mol und insbesondere 90 bis 137 g/mol) und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 20 bis 35 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol.

Bevorzugt liegt die Hydroxylgruppenkonzentration c_{OH} im Bereich von 25 bis 34, bevorzugter 28 bis 34 und insbesondere im Bereich von 30 bis 33 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol.

Grundsätzlich sind erfindungsgemäß als niedrigmolekulare Polyole alle geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Glykole, Triole, Tetrole, Pentole und deren Mischungen geeignet. Beispiele sind die nachfolgend aufgeführten niedrigmolekularen Polyole (Tabelle 1).

Tabelle 1**Bevorzugte niedrigmolekulare Polyole**

Niedrigmolekulares Polyol	[g/mol]	c _{OH} [mol/kg]
Ethylenglykol	62,07	32,22
1,2- und 1,3-Propylenglykol	76,10	26,28
1,2-, 1,3-, 2,3- und 1,4-Butandiol	90,13	22,2
Glycerol	92,10	32,58
Trimethylolmethan	106,12	28,27
Trimethylolethan ((1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-ethan)	120,15	24,97
Trimethylolpropan ((1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-propan)	134,18	22,36
meso-Erythrit	122,12	32,76
Pentaerythrit	136,15	29,38

Bevorzugt liegt der Anteil niedrigmolekulares Polyol (d.h. die Summe aller niedrigmolekularen Polyole in der Polyolkomponente) im Bereich von 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-% wie 20 bis 40 Gew.-%, wobei ein Anteil von 30 bis 35 Gew.-% besonders bevorzugt ist, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente.

Höhermolekulares Polyol

Das in der erfindungsgemäß eingesetzten Polyolkomponente enthaltene höhermolekulare Polyol kann grundsätzlich jedes zur Herstellung von Polyurethanen übliche Polyol sein, beispielsweise Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, Acrylatpolyol und/oder Polyol auf Basis dimerer Fettsäuren. Dabei umfassen die Bestandteile A1 und A2 alle in der erfindungsgemäß eingesetzten Polyolkomponente enthaltenen Polyole, d.h. ein Polyol, das kein niedrigmolekulares Polyol gemäß oben genannter Definition ist, gilt für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung als ein höhermolekulares Polyol.

- 11 -

Geeignete höhermolekulare Polyole sind z.B. in der genannten DE-T-690 11 540 beschrieben. Bevorzugte höhermolekulare Polyole sind Polyetherpolyole (Polyalkoxylverbindungen), die durch Polyaddition von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid auf Starter niedrigen Molekulargewichts mit OH-Gruppen und einer Funktionalität von 2 bis 8 gebildet werden.

Weitere typische höhermolekulare Polyole sind die Polyesterpolyole, die Esterkondensationsprodukte von Dicarbonsäuren mit Polyalkoholen niedrigen Molekulargewichts darstellen und eine Funktionalität von 2 bis 4 haben, wobei solche höhermolekularen Polyesterpolyole bevorzugt sind, die eine Hydroxylgruppenkonzentration im Bereich von 6 bis 15 mol/kg höhermolekulares Polyesterpolyol aufweisen, bevorzugt 8 bis 12 mol Hydroxylgruppen pro kg. Das höhermolekulare Polyol (bzw. die gegebenenfalls zwei, drei, vier etc. höhermolekularen Polyole) der Polyolkomponente stellt (stellen) sicher, dass eine ausreichend lange Laminierzeit zur Verfügung steht. Dies ist wichtig, um eine gute Haftung zum Kunstharz des Verbundwerkstoffs zu erreichen.

Besonders bevorzugte höhermolekulare Polyole sind:

- ▶ ein Polyol auf Acrylatbasis mit einer Funktionalität von etwa 2,3 und einem Hydroxylgruppengehalt von 12,5 mol/kg,
- ▶ ein Polyetherpolyol mit einer Funktionalität von 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 16,5 mol/kg,
- ▶ ein Umsetzungsprodukt aus Trimethylolpropan und Polycaprolacton mit einer Funktionalität von etwa 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 10 mol/kg.

Bevorzugt liegt der Anteil höhermolekulares Polyol (d.h. die Summe aller höhermolekularen Polyole) in der Polyolkomponente im Bereich von 97 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 40 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 45 Gew.-% und insbesondere 70 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der

- 12 -

Polyolkomponente. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Polyolkomponente frei von aliphatischen Dicarbonsäuren.

Lichtbeständiges aromatisches Amin mit geringer Reaktivität gegenüber Isocyanaten

Geeignete lichtbeständige aromatische Amine sind z.B. in den US-A-4 950 792, US-A-6 013 692, US-A-5 026 815, US-A-6 046 297 und US-A-5 962 617 offenbart.

Bevorzugte lichtbeständige aromatische Amine zeichnen sich dadurch aus, dass sie, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), und bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanats (Hexamethyldiisocyanats) mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol), eine Gelzeit von mehr als 30 Sekunden, bevorzugt mehr als 3 Minuten, bevorzugter mehr als 5 Minuten und insbesondere mehr als 20 Minuten ergeben.

Ein besonders bevorzugtes lichtbeständiges aromatisches Amin ist dadurch gekennzeichnet, dass es, gelöst in Toluol (25 Gew.-% Amin in Toluol) und bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines Oligomeren HDI-Isocyanats mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas eine Mischung ergibt, wobei die Mischung, auf inerte weiße Prüfplatten aufgebracht und im Umluftofen für 30 Minuten bei 80 °C und dann für 60 Minuten bei 120 °C gehärtet ein Coating mit einer Trockenschichtdicke von etwa 20 µm ergibt, wobei das Coating bei 300stündiger künstlicher Bewitterung nach ASTM-G-53 (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation) eine Farbtonänderung Delta E (nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet) von höchstens 50 zeigt, bevorzugt höchstens 45, insbesondere höchstens 40, wie höchstens 30.

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte lichtbeständige aromatische Amine sind Methylenbisaniline, insbesondere 4,4'-Methylen-

- 13 -

bis(2,6-dialkylaniline), bevorzugt die in der US-A-4 950 792 beschriebenen nicht-mutagenen Methylenbisaniline.

Besonders geeignet sind die in der folgenden Tabelle 2 aufgelisteten 4,4'-Methylenbis(3-R¹-2-R²-6-R³-aniline).

Tabelle 2

4,4'-Methylenbis(3-R¹-2-R²-6-R³-aniline)

	R ¹	R ²	R ³
Lonzacure M-DMA	H	CH ₃	CH ₃
Lonzacure M-MEA	H	C ₂ H ₅	CH ₃
Lonzacure M-DEA	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
Lonzacure M-MIPA	H	C ₃ H ₇	CH ₃
Lonzacure M-DIPA	H	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
Lonzacure M-CDEA	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

Das erfindungsgemäß besonders bevorzugte lichtbeständige aromatische Amin ist 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin), Lonzacure M-CDEA.

Bevorzugt liegt der Anteil lichtbeständiges aromatisches Amin in der Polyolkomponente (d.h. die Summe aller lichtbeständigen aromatischen Amine in der Polyolkomponente) im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente.

Katalysatoren

beschleunigen die Polymerisationsreaktion zwischen Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente. Grundsätzlich können alle zur Verwendung in Polyurethanen bekannten Katalysatoren verwendet werden, bevorzugt die in der DE-T-690 11 540 offenbarten Blei-, Wismut- und Zinn-Katalysatoren, darüber hinaus auch der stark basische Amin-Katalysator Diazabicyclo(2,2,2)octan-1,4 sowie Zirkonverbindungen.

- 14 -

Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugter Katalysator zur Verwendung in einer Polyolkomponente ist Dibutylzinndilaurat (DBTL).

Eine erfindungsgemäß eingesetzte Polyolkomponente kann bis zu 1 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere etwa 0,3 Gew.-% Katalysator enthalten, beispielsweise 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyolkomponente.

Füllstoffe

Die erfindungsgemäße Polyolkomponente enthält bevorzugt größere Mengen eines oder mehrerer Füllstoffe, wobei für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung "Pigmentstoffe" in die Definition des Begriffs "Füllstoff" eingeschlossen sind. Bevorzugte Füllstoffe sind Talkum, Dolomit, gefülltes CaCO_3 , BaSO_4 , Quarzmehl, Kiesel-erde, Titandioxid, Molsiebe und (vorzugsweise calciniertes) Kaolin. Der Gehalt einer Polyolkomponente an Füllstoff liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 35 bis 55 Gew.-% wie 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyolkomponente. Dabei sind Mischungen von Füllstoffen bevorzugt, beispielsweise Mischungen von zwei, drei oder vier Füllstoffen.

Darüber hinaus können in der Polyolkomponente gemahlene Glasfasern enthalten sein, beispielsweise gemahlene Glasfasern einer Länge von weniger als 500 μm . Diese Glasfasern verhindern das Weiterreißen eines eventuellen Risses.

2. Polyisocyanatkomponente

Bevorzugt in der Polyisocyanatkomponente eingesetzte Polyisocyanate sind aliphatische Isocyanate, beispielsweise die in der DE-T-690 11 540 auf den Seiten 5 und 6 offenbarten Biuret-Isocyanate. Alle dort genannten Isocyanate sind geeignet.

Die in der Polyisocyanatkomponente als Füllstoffe einsetzbaren Kieselsäuren sind insbesondere silanisierte pyrogene Kiesel-

- 15 -

säuren. Durch den bevorzugten Gehalt der Polyisocyanatkomponente an Kieselsäure (einem Thixotropiermittel) wird sichergestellt, dass Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente infolge der ähnlichen Viskositäten der Komponenten gut mischbar sind und darüber hinaus die Mischung der Komponenten an einer vertikalen Fläche bis zu 1 mm Nassschichtdicke nicht abläuft. Die Menge liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugter 0,5 bis 3 Gew.%, insbesondere 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanatkomponente.

Katalysatoren

Die der Polyolkomponente zusetzbaren Katalysatoren können auch in der Polyisocyanatkomponente, oder anstelle in der Polyolkomponente in der Polyisocyanatkomponente, in den genannten Konzentrationen enthalten sein, wobei in der Polyisocyanatkomponente als Katalysatoren Zirkonverbindungen bevorzugt sind.

3. Additive (Siehe Lehrbuch: "Lackadditive", Johan H. Bieleman, Weinheim, Wiley-VCH, 1998).

Darüber hinaus können entweder die Polyolkomponente oder die Polyisocyanatkomponente, oder beide Komponenten, zusätzlich ein oder mehrere Additive ausgewählt aus Entschäumungsmitteln, Dispergiermitteln und Entlüftungsmitteln enthalten.

Entschäumungsmittel

können in einer Menge bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt bis 0,5 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, in der sie eingesetzt werden.

Entlüftungsmittel

können in einer Menge bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt bis 0,6 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, in der sie eingesetzt werden. Viele Entschäumungsmittel wirken gleichzeitig als Entlüftungsmittel.

- 16 -

Dispergiermittel

können in einer Menge bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt bis 0,3 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, der sie zugesetzt werden.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus die Verwendung eines lichtbeständigen aromatischen Amins in einer Polyolkomponente zur Erhöhung der Laminierzeit bei der Umsetzung der Polyolkomponente mit einer Polyisocyanatkomponente bei der Herstellung eines Polyurethan-Gelcoats.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Gelcoats, bei dem erfindungsgemäße Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente gemischt werden. Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine erfindungsgemäße Zweikomponenten-Zusammensetzung eingesetzt.

Beim Anmischen der Polyolkomponente werden typischerweise die Polyole mit Additiven in einem Vakuum-Dissolver vorgelegt. Die Füllstoffe und Pigmente werden dann im Vakuum in den Polyolen dispergiert. Zum Anmischen der Polyisocyanatkomponente wird üblicherweise das Polyisocyanat vorgelegt und mit den entsprechenden Additiven vermischt. Anschließend werden der Füllstoff und das Thixotropiermittel im Vakuum eindispergiert.

Die relativen Mengen von Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente werden (insbesondere in der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Zusammensetzung) so gewählt, dass Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen im jeweils gewünschten molaren Verhältnis reagieren. Das molare Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen (OH : NCO) liegt üblicherweise im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1, bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1, bevorzugter 1 : 1,5 bis 1,5 : 1. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis OH : NCO nahe einem stöchiometrischen molaren Verhältnis von 1 : 1, d.h. im Bereich von 1 : 1,2 bis 1,2 : 1, bevorzugt 1 : 1,1 bis 1,1 : 1, und insbesondere bevorzugt ist eine äquimolare Umsetzung, d.h. die relativen Mengen Polyolkompo-

- 17 -

nente und Polyisocyanatkomponente werden so gewählt, dass das molare Verhältnis der Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen bei etwa 1 : 1 liegt.

Die Gelierung der Mischung der zwei Komponenten erfolgt entweder bei Raumtemperatur oder, wenn eine beschleunigte Gelierung gewünscht wird, bei erhöhter Temperatur. Beispielsweise kann bei einer Temperatur von 40, 60 oder auch 80 °C geliert werden. Bei der besonders bevorzugten Mischung aus den Komponenten der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Zusammensetzung ist aber eine Temperaturerhöhung zur Beschleunigung der Gelierung nicht zwingend notwendig.

Wenn die Bildung eines mechanisch ausreichend stabilen Gels abgeschlossen ist, wird innerhalb der Laminierzeit Kunstharz, beispielsweise Epoxidharz und gewünschtenfalls Glasfasergewebe oder Glasfaservlies auf das Gelcoat aufgetragen. Durch erfindungsgemäße Polyolkomponenten und erfindungsgemäße Zweikomponenten-Zusammensetzungen wird erreicht, dass die für das Auflaminieren zur Verfügung stehende Laminierzeit im Bereich von etwa 20 Minuten und 72 Stunden, typischerweise bei etwa 48 Stunden liegt. Das Auflaminierverfahren auf Gelcoats unterscheidet sich nicht von den Laminierverfahren, die ohne Verwendung von Gelcoats angewendet werden und z.B. in "Faserverbundbauweisen" von M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1996, beschrieben sind. Das Härten der Gelcoats erfolgt üblicherweise bei erhöhter Temperatur.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Polyurethan-Gelcoat, welches durch Mischen einer Polyolkomponente, die ein lichtbeständiges aromatisches Amin umfasst, mit einer Polyisocyanatkomponente und Härten der Mischung bei 120°C (1h) erhältlich ist, wobei das Polyurethan-Gelcoat bei 900stündiger künstlicher Bewitterung nach ASTM-G-53 (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation) eine Farbtonänderung Delta E (nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet) von höchstens 6,5 zeigt, bevorzugt kleiner als 5, insbesondere kleiner als 4,

- 18 -

wie kleiner als 3. Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Polyurethan-Gelcoat durch Mischen der Komponenten der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Zusammensetzung und Härten der Mischung herstellbar.

Darüber hinaus betrifft die Erfindung einen Verbundwerkstoff, der ein erfindungsgemäßes Gelcoat umfasst und sich insbesondere zu Herstellung von Formteilen eignet. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Windflügel.

Die erfindungsgemäße Zweikomponenten-Zusammensetzung bietet die folgenden Vorteile:

- ▶ Sie ist ein System aus lediglich zwei Komponenten und deshalb einfach zu verarbeiten.
- ▶ Die Topfzeit beträgt lediglich 10 bis 15 Minuten.
- ▶ Die Mischung aus Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente ist innerhalb von 20 bis 70 Minuten klebfrei, auch bei 0,5 mm Schichtdicke und Raumtemperatur. Dafür ist keine Erwärmung notwendig.
- ▶ Die Laminierzeit liegt bei Raumtemperatur bei mehr als 72 Stunden, damit sind sehr gute Voraussetzungen für die Haftung zu EP-Laminaten gegeben.
- ▶ Die Mischung der zwei Komponenten ist bis zu 1 mm Nassschichtdicke an einer vertikalen Fläche ablaufsicher.
- ▶ Infolge der bevorzugt mit Kieselsäure eingestellten Viskosität der Polyisocyanatkomponente ist eine gute Mischbarkeit der zwei Komponenten gegeben.
- ▶ Die bei der Herstellung der zwei Komponenten eingesetzten Verbindungen sind arbeitshygienisch gut handhabbar und bei der Verarbeitung emissionsfrei.

- 19 -

- ▶ Die zwei Komponenten ergeben ein transparentes Gelcoat, können deshalb beliebig pigmentiert werden.
- ▶ Die gemischten Komponenten sind auch als Spachtelmasse oder als Beschichtung, die nicht im In-Mould-Verfahren appliziert werden muss, einsetzbar.
- ▶ Die Mischung der Komponenten ist selbstverlaufend.
- ▶ Eine vollständige Härtung der Mischung der zwei Komponenten kann bereits bei Temperaturen von 80 bis 160 °C innerhalb von 30 Minuten bis 2 Stunden erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Gelcoat besitzt die folgenden vorteilhaften Eigenschaften:

- ▶ Gute Bewitterungsstabilität.
- ▶ Bei kurzer Gel- und Klebfreizeit eine lange Laminierzeit.
- ▶ Nach der Entformung erhält man glatte Bauteiloberflächen ohne Oberflächendefekte, was mindestens teilweise auf die vergleichsweise hohe Glasübergangstemperatur T_g von höher als 60 °C bis 70 °C zurückgeführt werden kann.
- ▶ Hohe Hydrolysebeständigkeit.
- ▶ Hohe Warmformbeständigkeit, da $T_g \approx 70$ °C.
- ▶ Hohe Chemikalienbeständigkeit.
- ▶ Hohe Abriebbeständigkeit.
- ▶ Gute Schleifbarkeit. Eine Nachbehandlung des Gelcoats ist im Prinzip nicht notwendig. Werden jedoch große Bauteile aus mehreren Einzelteilen zusammengesetzt, ist es erforderlich, die Stoßkanten durch Spachtelmassen zu verschließen. Über-

- 20 -

schüssiger Spachtel wird in der Regel abgeschliffen. Um glatte Übergänge zu erhalten, ist es notwendig, dass das Gelcoat gut schleifbar ist. Das gleiche gilt, wenn Reparaturarbeiten an einer mechanisch geschädigten Fläche erforderlich werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht.

Beispiele

Verwendete Testmethoden sind im Folgenden beschrieben:

Testmethode 1:

Hinreichend geringe Reaktivität bevorzugter Amine

Zur Bestimmung der Gelzeit wird das lichtbeständige aromatische Amin, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C mit einer äquimolaren Menge eines Oligomeren HDI-Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von etwa 21,8 % und einer Viskosität des lösungsmittelfreien Isocyanats von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol, z.B. Desmodur N3300, Bayer AG) gemischt. Zur Bestimmung der Gelzeit dient ein Sunshine-Geltime-Meter der Firma Sunshine Scientific Instruments.

Testmethode 2:

Bewitterungsstabilität eines bevorzugten lichtstabilen aromatischen Amins

Dazu wurde das lichtbeständige aromatische Amin gelöst in Toluol (25 Gew.-% Amin in Toluol) bei 23 °C mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von etwa 21,8 % und einer Viskosität des lösungsmittelfreien Isocyanats von 2750 bis 4250 mPas (z.B. Desmodur N3300, Bayer AG) zu einer Mischung gemischt. Die Mischung wurde auf inerte weiße Prüfplatten aufgebracht und im Umluftofen für 30 Minuten bei

- 21 -

80 °C und dann für 60 Minuten bei 120 °C gehärtet. Dies ergab ein Coating mit einer Trockenschichtdicke von etwa 20 µm. Zur Prüfung der Bewitterungsstabilität des Coatings wurden Coating-beschichtete neutrale Probeplatten einer künstlichen Bewitterung nach ASTM-G-53 ausgesetzt (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation). Die durch die Bewitterung verursachte Farbtonänderung wird nach 150 und 300 Stunden nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet. Die erhaltenen Delta E-Werte sind ein Maß für die Farbtonabweichung des bewitterten Coatings und damit die Lichtbeständigkeit des aromatischen Amins.

Testmethode 3:

Bewitterungsstabilität eines erfindungsgemäßen Gelcoats (Gelcoat-Bewitterung)

Eine Polyolkomponente, die ein lichtbeständiges aromatisches Amin enthält, wird mit einer Isocyanatkomponente gemischt und die Mischung wird auf Laminat-Platten aufgebracht und gehärtet. Das erhaltene Gelcoat wird einer künstlichen Bewitterung nach ASTM-G-53 ausgesetzt (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation). Die dadurch verursachte Farbtonänderung wird nach 900 Stunden nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet. Die erhaltenen Delta E-Werte sind ein Maß für die Farbtonstabilität des Gelcoats bei Bewitterung. Die Härtung erfolgte bei 120 °C (1h).

Testmethode 4:

Vergilbungsstabilität eines erfindungsgemäßen Gelcoats in einem Test bei erhöhter Temperatur (Thermovergilbung)

Wie im Testmethode 3 beschrieben wurden Gelcoat-beschichtete Laminat-Platten hergestellt. Die Platten wurden 96 Stunden bei 120 °C im Umluftofen gelagert. Die damit verursachte Farbtonänderung wird nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174

- 22 -

ausgewertet. Die erhaltenen Delta E-Werte sind ebenfalls ein Maß für die Farbtonstabilität der Gelcoats.

Testmethode 5:

Abrasionsstabilität

Die Abrasionsbeständigkeit der Gelcoats wurde nach ASTM-D-4060, Taber-Abraser, Rolle TS 10, Auflagegewicht 1000 g, nach 500 bzw. 1000 Runden geprüft. Der Abrieb wurde gravimetrisch bestimmt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Abriebwerte sind (Tabelle 3):

		Bevorzugt	Besonders bevorzugt	ganz besonders bevorzugt
nach 500 Runden	≤ 30 mg	≤ 30 mg	≤ 15 mg	≤ 10 mg
nach 1000 Runden	≤ 50 mg	≤ 50 mg	≤ 30 mg	≤ 20 mg

Testmethode 6:

Bestimmung von T_g -Werten von Gelcoats

Die Glasübergangstemperatur wurde nach DIN 51007 durch DSC-Messungen bestimmt. Dazu wurden ein ausgehärteter Gelcoat-Probekörper mit einer Rate von 10 K/min von -10 °C auf 250 °C erwärmt und die Glasübergangstemperatur aus dem Wärmefluss durch die Probe nach oben genannter Norm bestimmt. Das dazu eingesetzte Gerät ist ein TC11K mit einer Messzelle DSC 30 der Firma Mettler.

Testmethode 7:

Prüfung der Haftung zwischen Gelcoat und Laminat

- 23 -

Ein 3 cm breiter und 20 cm langer Laminatstreifen von ca. 2 mm Dicke, der mit einer 0,7 mm dicken Schicht eines Gelcoats beschichtet ist, wird in einer Biegeprüfung nach DIN EN ISO 1519 über einen 5 mm-Dorn gebrochen. Die Bruchkante wird visuell beurteilt. Es wird unterschieden zwischen:

- a) "Keine Haftung": d.h. Ablösung der Gelcoat-Schicht vom Laminat schon vor oder während des Biegeversuchs.
- b) "Teilweise Haftung": d.h. Delamination in der Grenzfläche Gelcoat-Laminat (Adhäsionsbruch) beim Bruch.
- c) "Vollständige Haftung": d.h. keine Ablösung der Gelcoat-Schicht beim Bruch des Verbundbauteils.

Beispiel 1: Anwendung der Testmethode 1

Die Gelzeit bei Verwendung lichtbeständiger aromatischer Amine wurde gemäß Testmethode 1 bestimmt. Die Ergebnisse mit Aminen der Firma Lonza sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4

Lichtbeständiges aromatisches Amin	Gelzeit
M-DEA	357s=5min57s
M-MIPA	221s=4min41s
M-CDEA	2635s=43min55s
M-DIPA	166s=2min46s

Beispiel 2: Anwendung der Testmethode 2

Die Bewitterungsstabilität lichtbeständiger aromatischer Amine wurde gemäß Testmethode 2 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

	Lonzacure M-MIPA	Lonzacure M-DIPA	Lonzacure M-CDEA	Lonzacure M-DEA
Delta E 150h	21,20	19,40	28,50	24,90
Delta E 300h	23,10	21,10	30,20	24,90

Beispiel 3: Herstellung von Polyolkomponenten

Es wurden Polyolkomponenten formuliert, deren Bestandteile sich aus der folgenden Tabelle 6 ergeben.

Tabelle 6

Polyolformulierung	PA	PB
	Erfindungsgemäß	Nicht erfindungsgemäß
	Gewichtsteile	Gewichtsteile
Polycaprolactonpolyol (OH-Gehalt ca. 10 mol/kg)	60	90
Glycerol	30	
4,4'-Methylen-bis(3-chlor-2,6-diethylanilin)	2	
Füllstoffe (z.B. Talkum und Titandioxid)	50	50
Molekularsieb	25	25
Lichtschutzmittel (z.B. HALS und UV-Absorber)	2,5	2,5
Katalysator (z.B. DBTL)	0,2	0,2
Additive	0,5	0,5

Beispiel 4: Polyisocyanatkomponenten

Unter Verwendung der in der folgenden Tabelle 7 aufgeführten Bestandteile wurden Polyisocyanatkomponenten formuliert.

Tabelle 7

Polyisocyanatkomponente	HA [Gewichtsteile]
	Gewichtsteile
Oligomeres HDI-Biuret	100
Pyrogene Kieselsäure	2
Additive	0,5

Beispiel 5: Herstellung und Untersuchung von Gelcoats

In der folgenden Tabelle 8 sind die Herstellung von Gelcoats und deren Tests zusammengefasst. Die Gelcoats wurden hergestellt, indem je eine Polyolkomponente und eine Polyisocyanatkomponente, auf 20,5 bis 24 °C temperiert, in einem solchen Verhältnis gemischt wurden, dass sich stöchiometrisches Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen ergab. Die Mischung wurde 3 Minuten gerührt. Die Mischung wurde in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Stahlform aufgetragen, die mit Lösungsmittel entfettet und mit einem Trennmittel, z.B. Zywx Watershield, behandelt worden war.

Mit einem Epoxidharz/Glasgelege-Prepreg, z.B. Strafil[®] GM 9.5 D-E 4163/44 (Fa. Hexcel Composites), wurde überlaminiert und der Verbund aus Gelcoatmischung und Substrat wurde gehärtet. Danach wurden Laminathaftung, Oberflächengüte, Glasübergangstemperatur, Abrasion, Thermovergilbung und Bewitterungsstabilität bestimmt.

Tabelle 8

Prüfergebnisse und Abgrenzung zu bisher verfügbaren Gelcoats

	Erfindungsgemäßer Gelcoat	Nicht erfindungsgemäßer Gelcoat	Handelsüblicher PUR-Gelcoat	Handelsüblicher EP-Gelcoat
	Stöchiometrische Mischung aus PA und HA	Stöchiometrische Mischung aus PB und HA		
Haftung zum Laminat (Testmethode 7) Nach einer Laminierzeit von 1 Stunde Nach einer Laminierzeit von 72 Stunden	vollständig vollständig	teilweise keine	vollständig keine	vollständig nicht bestimmt
Oberflächengüte: (visuell)	keine Einfallstellen glatte Oberfläche	sehr viele Einfallstellen	sehr viele Einfallstellen	keine Einfallstellen glatte Oberfläche
Stabilität gegenüber Thermovergilbung (Testmethode 4)	4,6	nicht bestimmt	7,9	17,1
Stabilität gegenüber Bewitterung (Testmethode 3)	2,7	nicht bestimmt	4,1	5,5
Stabilität gegenüber Abrasionsbelastung: (Testmethode 5) Abrieb nach 500 Runden Abrieb nach 1000 Runden	7 mg 16 mg	nicht bestimmt nicht bestimmt	17 mg 31 mg	13 mg 28 mg
Glasübergangstemperatur: (Testmethode 6)	70 °C	nicht bestimmt	35 °C	70 °C

- 28 -

Ergebnis:

Die erfindungsgemäße Gelcoat-Formulierung zeigt im Vergleich auch nach 72 Stunden Laminierzeit und anschließender 1-stündiger Härtung des Verbundes im Vakuum-Sack bei 120 °C deutlich bessere Haftungseigenschaften als die nicht erfindungsgemäßen PUR-Formulierungen. Die Oberfläche der erfindungsgemäßen Gelcoat-Schicht weist keine Störungen durch Einfallstellen auf und grenzt sich damit von nicht erfindungsgemäßen PUR-Gelcoats ab. Darüber hinaus zeigt die erfindungsgemäße Gelcoat-Formulierung gegenüber sowohl den handelsüblichen PUR- als auch EP-Gelcoat-Formulierungen deutlich verbesserte Vergilbungs-, Bewitterungs- und Abriebbeständigkeit. Die Glasübergangstemperatur des erfindungsgemäßen PUR-Gelcoats liegt mit 70 °C in der Nähe dessen, was man von Epoxy-Gelcoats erwarten kann. Daraus ergibt sich eine im Vergleich zu handelsüblichen PUR-Gelcoats deutlich erhöhte Warmformbeständigkeit der erfindungsgemäßen Gelcoats.

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats, welche
 - A) eine Polyolkomponente, die
 - A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 60 bis 160 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 20 bis 35 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol,
 - A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole und
 - A3) ein oder mehrere lichtbeständige aromatische Amine enthält, und
 - B) eine Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere Polyisocyanate enthält.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtbeständige aromatische Amin, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanats mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol), eine Gelzeit von mehr als 30 Sekunden, bevorzugt mehr als 3 Minuten, bevorzugter mehr als 5 Minuten, insbesondere mehr als 20 Minuten (bestimmt nach E-DIN VDE 0291-2, 1997-06, Punkt 9.2.1), ergibt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtbeständige aromatische Amin, gelöst in Toluol (25 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C gemischt mit einer

- 30 -

äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, eine Mischung ergibt, wobei die Mischung, auf inerte weiße Prüfplatten aufgebracht und im Umluftofen für 30 Minuten bei 80 °C und dann für 60 Minuten bei 120 °C gehärtet ein Coating mit einer Trockenschichtdicke von etwa 20 µm ergibt, und das Coating bei 300stündiger künstlicher Bewitterung nach ASTM-G-53 (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation) eine Farbtonänderung Delta E (nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet) von höchstens 50 zeigt, bevorzugt höchstens 45, bevorzugter höchstens 40, wie höchstens 30.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtbeständige aromatische Amin ein Methylenbisanilin ist, insbesondere ein 4,4'-Methylenbis(2,6-dialkylanilin).
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtbeständige aromatische Amin 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin) ist.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil lichtbeständiges aromatisches Amin in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente, im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 10 Gew.%, bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.% und insbesondere 1 bis 3 Gew.% liegt.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil niedrigmolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente, im Bereich von 2 bis 60 Gew.-% liegt.

- 31 -

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil niedrigmolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente, im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 40 Gew.-% und insbesondere 30 bis 35 Gew.-% liegt.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylgruppenkonzentration des niedrigmolekularen Polyols im Bereich von 25 bis 34, bevorzugter im Bereich von 28 bis 34 und insbesondere im Bereich von 30 bis 33 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol liegt.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das niedrigmolekulare Polyol ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigtkettigen Glykolen, Triolen, Tetrolen und Pentolen, bevorzugt Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butandiol, Glycerol, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, meso-Erythrit und Pentaerythrit, insbesondere Glycerol.
11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente frei von aliphatischen Dicarbonsäuren ist.
12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das höhermolekulare Polyol ausgewählt ist aus Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen, Acrylatpolyolen und Polyolen auf Basis dimerer Fettsäuren.
13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil höhermolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente, im Bereich von 97 bis 30 Gew.%, bevorzugt 90 bis 40 Gew.%,

- 32 -

bevorzugter 80 bis 45 Gew.% und insbesondere 70 bis 50 Gew.% liegt.

14. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente zusätzlich einen oder mehrere Katalysatoren enthält.
15. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente zusätzlich Kieselsäure enthält, insbesondere silanisierte pyrogene Kieselsäure.
16. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente zusätzlich ein oder mehrere Füllstoffe ausgewählt aus Talkum, Kiesel-erde, Titandioxid, Molsiebe, Dolomit, Quarzmehl, gefälltes CaCO_3 , BaSO_4 und Kaolin enthält.
17. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente zusätzlich ein oder mehrere Additive ausgewählt aus Entschäumungsmitteln, Dispergiermitteln, Entlüftungsmitteln und Katalysatoren enthält.
18. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente zusätzlich ein oder mehrere Additive ausgewählt aus Entschäumungsmitteln, Dispergiermitteln, Entlüftungsmitteln, und Katalysatoren enthält.
19. Verwendung eines lichtbeständigen aromatischen Amins, welches, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanats mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 Mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol), eine Gelzeit von mehr als 30 Sekunden, bevorzugt mehr als 3 Minuten, bevor-

- 33 -

zugter mehr als 5 Minuten, insbesondere mehr als 20 Minuten (bestimmt gemäß E-DIN VDE 0291-2 (VDE 0291-Teil 2): 1997-06, Punkt 9.2.1) ergibt,

in einer Polyolkomponente zur Erhöhung der Laminierzeit bei der Verwendung in einem Polyurethan-Gelcoat zur Beschichtung von Epoxy-Laminaten.

20. Verwendung eines lichtbeständigen aromatischen Amins, welches, gelöst in Toluol (25 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von etwa 21,8 % und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas eine Mischung ergibt, wobei die Mischung, auf inerte weiße Prüfplatten aufgebracht und im Umluftofen für 30 Minuten bei 80 °C und dann für 60 Minuten bei 120 °C gehärtet ein Coating mit einer Trockenschichtdicke von etwa 20 µm ergibt, und das Coating bei 300stündiger künstlicher Bewitterung nach ASTM-G-53 (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation) eine Farbtonänderung Delta E (nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet) von höchstens 50 zeigt, bevorzugt höchstens 45, insbesondere höchstens 40, wie höchstens 30,

in einer Polyolkomponente zur Erhöhung der Laminierzeit bei der Umsetzung der Polyolkomponente mit einer Polyisocyanatkomponente bei der Herstellung eines Polyurethan-Gelcoats.

21. Verwendung nach Anspruch 19 oder Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtbeständige aromatische Amin ein Methylenbis(2,6-dialkylanilin) ist, insbesondere ein 4,4'-Methylenbis(2,6-dialkylanilin).
22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtbeständige aromatische Amin 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin) ist.

- 34 -

23. Polyurethan-Gelcoat, erhältlich durch Mischen einer Polyolkomponente, die ein lichtbeständiges aromatisches Amin umfasst, mit einer Polyisocyanatkomponente und Härten der Mischung bei 120 °C (1h), wobei das Polyurethan-Gelcoat bei 900stündiger künstlicher Bewitterung nach ASTM-G-53 (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation) eine Farbtonänderung Delta E (nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet) von höchstens 6,5, bevorzugt höchstens 5, insbesondere höchstens 4, wie höchstens 3, zeigt.
24. Polyurethan-Gelcoat nach Anspruch 23, herstellbar durch Mischen der Komponenten der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 und Härten der Mischung.
25. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats, bei dem
- A) eine Polyolkomponente, die
 - A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 60 bis 160 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 20 bis 35 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol,
 - A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole und
 - A3) ein oder mehrere lichtbeständige aromatische Amine enthält,
- mit
- B) einer Polyisocyanatkomponente, die ein oder mehrere Polyisocyanate enthält
- gemischt wird und die Mischung gehärtet wird.

- 35 -

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 eingesetzt wird.
27. Verbundwerkstoff, umfassend ein Gelcoat gemäß einem der Ansprüche 23 oder 24.
28. Verbundwerkstoff nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Windflügel ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/00 C08G18/66 C08G18/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 29 982 A (SIKA CHEMIE GMBH) 14 January 1999 (1999-01-14) page 2, line 45-52; example 2	1-18, 23-26
X	US 4 695 618 A (MOWRER NORMAN R) 22 September 1987 (1987-09-22) column 5, line 58,59; examples I,II	1-18, 23-26
X	US 4 570 270 A (OECHSLE III SIXTUS J) 18 February 1986 (1986-02-18) examples 3-5	1-14
X	EP 0 026 915 A (BASF AG) 15 April 1981 (1981-04-15) examples 6A,6B,10A-D	1-18

--/---

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 July 2003

Date of mailing of the international search report

16/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/02554

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 32 313 A (IECEK C0) 5 February 1998 (1998-02-05) claim 1; example 11 _____	23
X	US 4 267 299 A (OECHSLE III SIXTUS J) 12 May 1981 (1981-05-12) column 10, line 2-6; example VIII _____	23,27,28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02554

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19729982	A	14-01-1999	DE 19729982 A1	14-01-1999
			WO 9902578 A1	21-01-1999
			EP 0996655 A1	03-05-2000
US 4695618	A	22-09-1987	EP 0270665 A1	15-06-1988
			JP 63503467 T	15-12-1988
			WO 8707287 A1	03-12-1987
US 4570270	A	18-02-1986	US 4477604 A	16-10-1984
EP 0026915	A	15-04-1981	DE 2940738 A1	16-04-1981
			DE 3070518 D1	23-05-1985
			EP 0026915 A2	15-04-1981
DE 19732313	A	05-02-1998	JP 3112250 B2	27-11-2000
			JP 10046103 A	17-02-1998
			DE 19732313 A1	05-02-1998
US 4267299	A	12-05-1981	NONE	

PCT/EP 03/02554

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02554

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 32 313 A (IECEK CO) 5. Februar 1998 (1998-02-05) Anspruch 1; Beispiel 11 -----	23
X	US 4 267 299 A (OECHSLE III SIXTUS J) 12. Mai 1981 (1981-05-12) Spalte 10, Zeile 2-6; Beispiel VIII -----	23,27,28

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02554

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19729982 A	14-01-1999	DE 19729982 A1 WO 9902578 A1 EP 0996655 A1	14-01-1999 21-01-1999 03-05-2000
US 4695618 A	22-09-1987	EP 0270665 A1 JP 63503467 T WO 8707287 A1	15-06-1988 15-12-1988 03-12-1987
US 4570270 A	18-02-1986	US 4477604 A	16-10-1984
EP 0026915 A	15-04-1981	DE 2940738 A1 DE 3070518 D1 EP 0026915 A2	16-04-1981 23-05-1985 15-04-1981
DE 19732313 A	05-02-1998	JP 3112250 B2 JP 10046103 A DE 19732313 A1	27-11-2000 17-02-1998 05-02-1998
US 4267299 A	12-05-1981	KEINE	